

⑫ 公開特許公報(A)

平1-152274

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月14日

C 23 C 16/44
B 01 J 19/00
H 01 L 21/205
21/302

7217-4K
H-6639-4G
7739-5F
N-8223-5F

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 膜形成操作系におけるフッ化塩素クリーニング後の汚染除去方法

⑯ 特 願 昭62-312509

⑰ 出 願 昭62(1987)12月9日

⑱ 発 明 者 渡 辺 聡 大阪府河内長野市緑ヶ丘南町7-12
⑱ 発 明 者 野 上 千 俊 奈良県生駒郡平群町初香台5-1
⑱ 発 明 者 堀 口 誠 大阪府和泉市伏屋町115-8-1-817
⑱ 発 明 者 川 端 博 大阪府高槻市城南町1丁目8-24号
⑰ 出 願 人 岩谷産業株式会社 大阪府大阪市東区本町4丁目1番地
⑱ 代 理 人 弁理士 北谷 寿一

明 細 書

1. 発明の名称

膜形成操作系におけるフッ化塩素クリーニング
後の汚染除去方法

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも一部が金属類物質又はその化合物から成る部材を製造した処理操作系内にフッ素系クリーニングガスを導入して、その処理操作系内の金属類物質又はその化合物の一部をクリーニング処理した後に、当該クリーニングガスから生じて処理操作系に残留する汚染物質を除去する、膜形成操作系におけるクリーニング後の汚染除去方法において、

上記フッ素系クリーニングガスが C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} のうちの少なくとも一種を含有するガスであって、クリーニング後の処理操作系に全体が分子状態にある水を流して、汚染物質を水素分子で除去することとを特徴とする膜形成操作系におけるフッ化塩素クリーニング後の汚染除去方法

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、例えば、半導体、太陽電池、感光体ドラム等の製造で使用される薄膜形成用のCVD炉、PVD炉などの稼働に際して、基板などの目的物以外の炉内壁や治具類などに付着したアモルファスSi、BNなどを NF_3 、 CF_4 などのフッ素系クリーニングガスでクリーニングした後に、今度は炉内に残留して、次回に形成される薄膜を汚染するフッ素系物質などを除去する方法に関し、迅速且つ強力に汚染物質を除去できるうえ、安価に実施できるものを提供する。

<従来技術>

上記膜形成操作系において汚染成分を除去する公知技術としては、昭和62年10月に開催された第48回応用物理学会の予稿集第277頁、19a-C-4に開示された方法がある。

即ち、GD法により基板上にアモルファスSi薄膜を形成した場合、基板以外の反応室の内壁にも当該アモルファスSi膜が付着するので、

NF、ガスでプラズマクリーニングしてこの内壁付着Siを排除しているが、NF、ガスのプラズマ化で生じるN-F活性物質、フッ素イオン或いはフッ素ラジカルなどのフッ素系物質が今度は反応室の内壁に残留する結果、次回に形成されるアモルファスSi膜に上記フッ素系物質が付着してこれを汚染してしまう。

そこで、このSi膜へのフッ素汚染を防止するため、NF、クリーニング後に反応室に活性な水素のプラズマガスを導入して、フッ素系物質を除去している。

<発明が解決しようとする問題点>

しかしながら、上記公知技術では、水素のプラズマガスを用いるために、NF、ガスによるプラズマクリーニングに引き続いて、水素ガスのプラズマ化のための高周波電力を必要とすることになり、ランニングコストが高くなる。

また、上記予稿集の図1によれば、略1時間NF、ガスによるプラズマクリーニングをした直後の反応室(即ち、フッ素汚染されている反応室)

このことは、NF、クリーニング直後(即ち、当初)における反応室内のフッ素系物質の汚染濃度は、10000ppmであったのが、第1回目のH₂プラズマ処理後には100ppm、第2回処理後には10~20ppmになることから理解できる。

本発明は、クリーニングガスに起因する反応室内の汚染を迅速且つ強力に除去するとともに、安価に実施することを技術的課題とする。

<問題点を解決するための手段>

本発明者等は、薄膜形成後におけるCVD炉のクリーニングをClF₃ガスで行った後に、炉内に残留する汚染フッ素系物質は、H₂のプラズマレス処理で迅速に除去できることを発見し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、少なくとも一部が金属類物質又はその化合物から成る部材を製造した処理操作系内にフッ素系クリーニングガスを導入して、その処理操作系内の金属類物質又はその化合物の一部をクリーニング処理した後に、当該クリーニ

ングにて薄膜形成されたアモルファスSi膜の暗伝導度(この膜を当初分とする、また、暗伝導度は膜のフッ素濃度に比例して増加する。)は

略 $2 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ を示すのに比べて、NF、ガスによるプラズマクリーニングと水素によるプラズマ処理を併用した反応室で(即ち、汚染フッ素系物質を除去してから)薄膜形成されたアモルファスSi膜(この膜を第1回分とする)の暗伝導度は $8 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ を示して、当初分より若干低い数値を示すだけである。

また、上記第1回目のアモルファスSi膜に再び水素のプラズマ処理を施したSi膜(この膜を第2回分とする)の暗伝導度は

略 $2 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ を示し、当初分より大幅に低下している(即ち、フッ素系物質は大幅に除去されている)。

従って、水素プラズマ処理の効果は、第1回目では顕著には現れず、ようやく第2回目で顕著になってフッ素系物質が大幅に除去されることが判る。

ガスから生じて処理操作系に残留する汚染物質を除去する、膜形成操作系におけるクリーニング後の汚染除去方法において、

上記フッ素系クリーニングガスがClF₃、ClF₂、ClF、のうちの少なくとも一種を含有するガスであって、クリーニング後の処理操作系に全体が分子状態にある水素を流して、汚染物質を水素分子で除去することを特徴とするものである。

上記金属類物質とは、化学的な意味での狭義の金属及びこれに類するものを指し、具体的には、Si(単結晶或いはアモルファス)、Ti、Wなどを意味する。

また、金属類物質の化合物とは主にセラミックスを意味し、具体的には、SiO₂、TiO₂などの金属類物質の酸化物、Si₃N₄、TiN、BNなどの金属類物質の窒化物、アモルファスSiC、TiCなどの炭化物などを指す。

従って、少なくとも一部が金属類物質又はその化合物から成る部材とは、例えば、ウエハーの上

にアモルファスSi或いはSi₃N₄などの薄膜を形成した部材を意味し、当該部材の製造操作系とは、例えば半導体、太陽電池、感光体ドラムなどの製造プロセスにおける薄膜形成用のCVD炉、PVD炉、溶射炉などを意味する。

上記フッ素系クリーニングガスは、フッ化塩素を含有するガスであって、CF₄、CF₃、CF₂、(CF₃が最も安定で、取り扱い・貯蔵がし易い。)のいずれか或いはこれらの複合ガスを含むものを意味するが、実際にはこれを不活性なN₂ガスやAr、Heなどの希ガスで希釈したものを用いる。

上記クリーニングの対象になる製造操作系内とは、操作系内でフッ素汚染される部位を示し、前記部材の表面或いは製造装置の内壁表面や治具類などの付属物の表面又はこれらの表面寄りの内部を意味する。

フッ化塩素クリーニングによる上記汚染物質とは、F⁺、F⁻などのフッ素系物質やCF₂、CF₃などを意味する。

新たに形成して、操作系外に汚染物質を排除するものと推定できる。

この結果、次にこの操作系内でアモルファスSiの薄膜形成操作を行うと、汚染物質が排除されているので、Si膜に対するF⁺、F⁻、CF₂、CF₃などによる汚染の影響はなく、高純度のアモルファスSi膜を円滑に製造できる。

<実施例>

半導体製造工場などにおける実際の汚染除去操作では、例えばアモルファスSiの薄膜形成で用いられるCVD炉或いはPVD炉などの内部において、

- (1)アモルファスSiの薄膜形成
- (2)CF₄ガスによるクリーニング
- (3)H₂ガスによる汚染物質の除去

の各工程が順番に行われるが、当該汚染除去実験においては、便宜上、CF₄クリーニング装置を利用して実験することにした。

図面は上記CF₄クリーニング装置であって、当該クリーニング装置は反応室1とガス供給ライ

上記汚染物質を除去する水素は、全体が分子状態にあるH₂であって、プラズマ化されてプロトンH⁺や水素原子Hに動起された水素は含まないものであって、実際に処理操作系に流す場合には不活性なN₂ガスやAr、Heなどの希ガスで希釈して行うことが好ましい。

従って、操作系内に残留する上記汚染物質は、あくまで水素のプラズマレス処理によって除去されるのである。

<作用>

CVD炉によりソーダガラス基板の上にアモルファスSiの薄膜を形成する操作系を例にとると、フッ化塩素によってクリーニングされた薄膜形成操作系内には、F⁺、F⁻、CF₂、CF₃などの汚染物質が残留しているが、この操作系内に分子状態にある水素、即ち、プラズマ化されることなく水素ボンベから直接供給された水素を導入すると、水素が当該汚染物質に作用して、操作系内の内壁表面やアモルファスSiの表面と汚染物質との間の化学結合を切断し、汚染物質と水素との結合を

ン2とガス排出ライン3とから構成され、ガス供給ライン2の一端は反応室1の上方に、また、その他端は二股に分岐されて各レギュレータ4、5を介してCF₄ボンベ6とArボンベ7とに夫々接続される。

また、上記ガス排出ライン3の一端は反応室1の下方に、また、その他端はブースターポンプ8、ロータリーポンプ10及びCF₄除去用のアルカリ水溶液充填式除害装置12を介して大気に夫々接続される。

<実験例>

ソーダガラス表面にアモルファスSiを薄膜形成して、当該部材を30ℓの反応室1内で取り出した後、当該反応室1の内壁に付着したアモルファスSi膜を、Arガスで1vol%に希釈したCF₄ガスを内圧600 Torr、流量20ℓ/min、流通時間3分の条件下で流通させてクリーニングを行い、このクリーニング後の反応室1で再びアモルファスSiの薄膜を形成して、当該Si膜のフッ素汚染濃度をSIMS分析で測定

したところ、5200ppmであった。

そこで、今度は、

- (1)アモルファスSi膜を形成し、
 (2)C₂F₆で反応室1をクリーニングした後に、クリーニング装置のC₂F₆、ポンベ6をH₂、ポンベに切り換えて、Arガスで希釈したH₂ガスをそのまま(即ち、プラズマ化しないで分子状態のまま)反応室1に室温、内圧600Torr、流速2ℓ/minの条件下で10分間流して、しかるのちに、再び反応室1でアモルファスSi膜を形成して、当該Si膜のフッ素汚染濃度をSIMS分析で測定して、下記の実験結果を得た。

但し、上記実験では、H₂ガスの希釈濃度を変化させた場合における、アモルファスSi膜のフッ素濃度の値を各々測定した。

H ₂ ガス希釈濃度	フッ素濃度
1vol%	50ppm
10vol%	30ppm
100vol%	20ppm

上記結果によれば、アモルファスSi膜のフッ

素濃度を低減できる。

- (2)上記実験結果から明らかなように、1vol%に希釈したH₂ガスでも一段で汚染物質を大幅に低減できるので、前記公知技術に比べて、汚染物質の排除を迅速且つ強力にできる。

- (3)実際の汚染除去操作では、フッ化塩素のクリーニング装置におけるフッ化塩素供給源を水素供給源に切り換えるだけで良いので、操作が簡便になるとともに、既存の装置を有効に利用できる。

4. 図面の簡単な説明

図面は、C₂F₆クリーニング装置の概略系統図である。

1…反応室、2…ガス供給ライン、3…ガス排出ライン、6…C₂F₆ポンベ、7…Arポンベ。

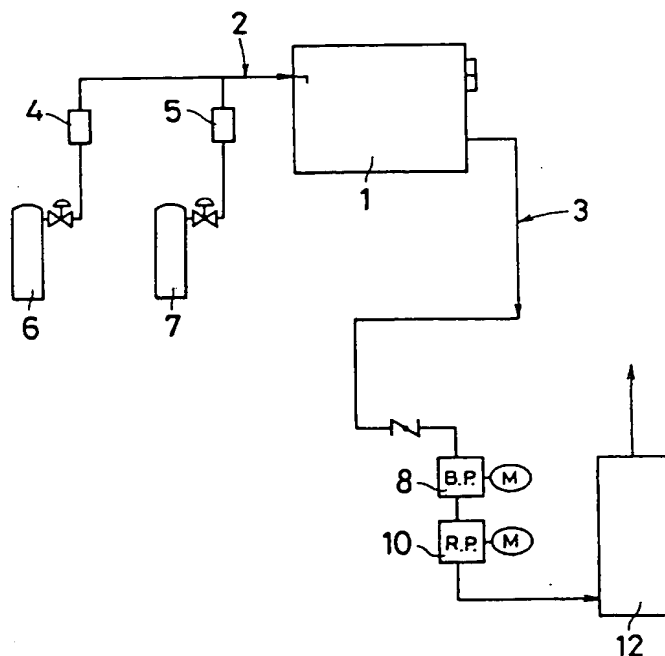
素汚染濃度は、当初5200ppmであったが、1vol%のH₂ガスを10分間流すだけで50ppmに大幅に低減し、10vol%では30ppmに減少したことが判る。

そして、希釈しない純粋のH₂だけを10分間流した場合には、フッ素汚染濃度は20ppmであって、1vol%の希釈濃度の場合と同桁の数値を示す。

従って、実際のH₂のプラズマレス処理にあつては、高純度のH₂ガスを流す必要はなく、1～10vol%前後の希釈H₂ガスを流すだけでも有効な汚染除去率を達成できる。

<発明の効果>

- (1)前述の公知技術では、NF₃、CF₄ガスなどでクリーニングしたのちプラズマ処理をする必要があったが、本発明では、分子状態にある水素をそのままクリーニング後の操作系内に流通させるだけで、汚染物質を迅速に排除できるので、水素をプラズマ化するための高周波装置の稼働を要せず、ランニングコストを下げ、安価に実施で



特許出願人 岩谷産業株式会社
 代理人 北谷 寿



手続補正書 (自発)

平成

昭和元年 1月18日

明細書第12頁第12行の次に下記の文章を加
入します。

記

尚、フッ化塩素に代えてフッ化臭素をクリーニ
ングガスとして使用した場合にも反応室はフッ素
汚染されるが、上記実施例と同様にしてH₂のプ
ラズマレス処理を行うと、やはりフッ素汚染はス
ムーズに除去できる。

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和62年 特許願第 312509 号

2. 発明の名称

膜形成操作系におけるフッ化塩素クリーニング後の
汚染除去方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏 名 岩谷産業株式会社

4. 代 理 人

住 所 大阪市東区本町3丁目24番地 小原ビル

氏 名 (6889) 弁理士 北 谷 寿

TEL (06) 245-3405

5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日 発送

6. 補正の対象 発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

別紙の通り

